

電子励起された Axial 体のみで発生する超大振幅運動

— イソインドリンの Puckering 運動について —

(日本大・工*, 東工大・理**) ○奥山 克彦*, 田中 誠一**

Extra-Large-Amplitude Puckering Motion occurring only in the Axial Conformer of Electronically Excited Isoindoline

(Nihon Univ.*, Tokyo Inst. of Tech.***) ○Katsuhiko Okuyama,* Sei-ichi Tanaka**

【序】電子励起されることにより、ある部分が柔らかくなる分子がある。 α -フルオロトルエンのメチル基内部回転運動¹⁾、1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンの面外バタフライ運動²⁾、9,10-ジヒドロアントラセンの面外運動³⁾などが挙げられる。わたしは(第一著者)そのような分子を見つけるのが好きである。

イソインドリンは飽和5員環とベンゼン環が縮環したビスクロ化合物のひとつである。インダン Family と呼ばれているこの化合物群は、テキサス A&M 大学の Jaan Laane 教授とその共同研究者の方々が、精力的に分光研究やスペクトル解析を行ってきた。この分子群は Puckering と Flapping と呼ばれる二つの大振幅運動をもっている。5員環のメチレン炭素間で折れ曲がる運動と5員環とベンゼン環の間で折れ曲がる運動である。ともに同じ対称表現と同程度の低い振動数をもっている。大きな相互作用が予想され、難解なスペクトルを引き起こしている。現在まで多くの分子分光学者が解析に挑戦し、そして、それは今も続いている。わたしもその分光学者のひとりであった。12年前に1年間

Laane 先生の研究室で過ごした。

クマランと1,3-ベンゾジオキソールの仕事をまとめた^{4,5)}。日本に帰って、イソインドリンの研究を行った。

【実験】イソインドリンは東京化成から購入した。この分子は極めて扱いにくい。融点が17°C

と中途半端で精製しにくい。さらに光暴露により容易に重合体を作り濃緑色になってしまう。当時、Laane グループの方々が手を出さなかつ

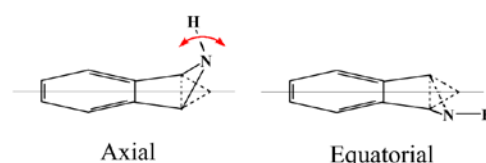


図1 イソインドリンの異性体

た訳が分かった気がした。本研究において対象がイソインドリン単体である証拠は、蛍光分光スペクトルに特性振動が現れたこと、イオン化スペクトルで質量数が一致したことである。紫外吸収スペクトルは270 nm 付近に第一吸収帯があり、常温気相で温度による強度交替を示す二つのコブが認められる。この領域で超音速分子流レーザー分光法により蛍光励起スペクトルおよび単一振電準位 (SVL: Single Vibronic Level) 蛍光分光スペクトルを測定した。

【結果と考察】イソインドリンには図1に示すように Axial 体と Equatorial 体の立体配座異性体がある。Puckering 運動または NH 反転運動で相互変換される。また、最低励起一重項電子状態

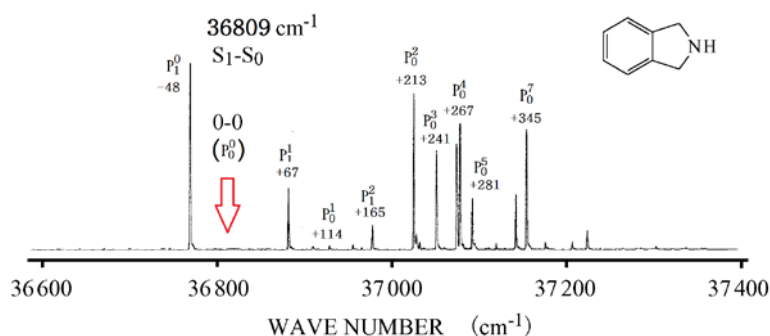


図2 超音速分子流蛍光分光スペクトル

(S_1) の対称表現は、偏光 2 光子励起スペクトルの強度比から、 B_2 (面内分子短軸方向) と帰属された。図 2 に He をキャリアー気体とした超音速分子流中で観測した蛍光励起スペクトルを示す。最も低エネルギー側に最も大きな振電遷移があり、一見すると典型的なベンゼン誘導体のスペクトルのように見えた。しかし、キャリアー気体を Ar に替えると、 $37\,000\text{ cm}^{-1}$ より低エネルギー側 (左側) の主なピークは消えた。さらに、振動数間隔 47.7 cm^{-1} の組が 5 つ見つかった。低エネルギー側のピークは消え、高エネルギー側は生き残っていた。それぞれの組は同一の SVL 蛍光分光スペクトルを与えた。励起位置は $48 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ずれ、消えたピークを励起したスペクトルでは励起位置から $48 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ 高エネルギー側にピークが現れていた。これらの現象を説明すると図 3 のようになる。基底電子状態 (S_0) で 47.7 cm^{-1} エネルギー差のある異性体があり、 S_1 では二つの異性体に共通する準位が存在することである。消えたピークを励起した SVL 蛍光スペクトルには、Equatorial 体を特徴付ける振動が三つ、生き残ったピークからは Axial 体の振動が二つ観測された。以上をまとめると、 S_0 状態では Axial 体が安定で Equatorial 体とのエネルギー差は 47.7 cm^{-1} 。遷移エネルギーを考えると、 S_1 状態では Equatorial が安定でエネルギー差は 213.7 cm^{-1} ということになる⁶⁾。

次にこの蛍光励起スペクトルの解析である。これに多くの時間を要した。最終的に図 2 に現れている低振動数のピーク群はすべて Puckering 運動によることが分かった。図にはその遷移帰属を記している。上付き数字が S_1 状態の量子数、下付が S_0 状態である。Puckering 座標を考えると 2 つの異性体は非対称の二極小が

【参考文献】

- 1) K. Okuyama, N. Mikami, and M. Ito, *J. Phys. Chem.* **89**, 5617 (1985); S. Tanaka, and K. Okuyama, *J. Chem. Phys.* **134**, 084311 (2011).
- 2) K. Okuyama, T. Kakinuma, M. Fujii, N. Mikami, and M. Ito, *J. Phys. Chem.* **90**, 3948 (1986).
- 3) M. Z. Zgierski, F. Zerbrtto, Y. Shin, and E. C. Lim, *J. Chem. Phys.*

テンシャルの極小位置になる。Equatorial 体からの遷移はホットバンドになり、0-0 遷移は図で矢印を施した $36\,809\text{ cm}^{-1}$ ということになる。そこにはいかなるピークも認められない。クロス遷移による Franck-Conon 禁制である。さらに Equatorial 体の Puckering の振動数間隔は、 $+115\text{ cm}^{-1}$, $+98\text{ cm}^{-1}$ であるのに対し、Axial 体では、 $+28$, $+26\text{ cm}^{-1}$ と驚くほどの低振動数である。ポテンシャル解析の結果、Axial 体では、ボトム準位でも極めて大きな角度範囲におよぶ大きな振幅であることが分かった。これほどまでの大振幅は他のインダン Family でも見られない。

解析過程において、特に大きな振幅が予想されたので、Puckering 運動の慣性質量として広い範囲で座標依存性を求めている。また、Flapping

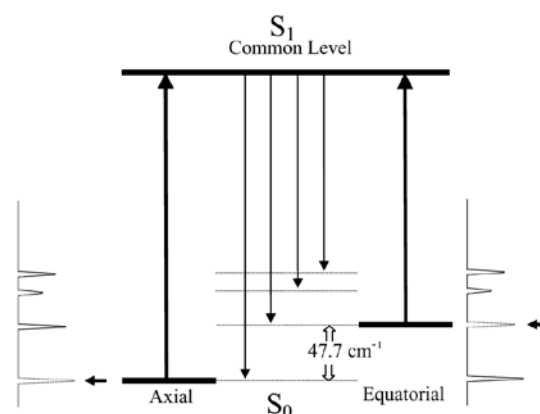


図 3 電子遷移の模式図

運動との二次元解析を考えたが、Puckering 運動のみの一次元解析で十分な振動数の再現が得られている。図 2 で Flapping 運動は 143 cm^{-1} に小さく現れている。電子励起による振動数の変化は小さい。それに対し Puckering 運動は大きく振動数を低くしており、振動数が離れたことにより相互作用が小さくなったものと考えられる。同様な現象はクマランでも観測されている。

96, 7229 (1992).

4) J. Yang, K. Okuyama, K. Morris, Z. Arp, and J. Laane, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8290 (2005).

5) J. Yang, M. Wagner, K. Okuyama, K. Morris, Z. Arp, J. Choo, N. Meinander, O. Kwon, and J. Laane, *J. Chem. Phys.* **125**, 034308 (2006).

6) S. Tanaka, and K. Okuyama, *J. Chem. Phys.* **132**, 164309 (2010).

